

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/090449 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 3/12**,
C08G 65/40, 67/00

(74) Anwalt: **WINTER BRANDL FÜRNISS HÜBNER
RÖSS KAISER POLTE - PARTNERSCHAFT**; Bavari-
aring 10, 80336 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002991

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2005 (21.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
PCT/EP2004/002965
21. März 2004 (21.03.2004) EP

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **TOYOTA MOTORSPORT GMBH** [DE/DE];
Toyota-Allee 7, 50858 Köln (DE). **EOS GMBH Electro
Optical Systems** [DE/DE]; Robert-Stirling-Ring 1, 82152
Krailling (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HESSE, Peter**
[DE/DE]; Toyota Motorsport GmbH, Toyota-Allee 7,
50858 Köln (DE). **PAUL, Tillmann** [DE/DE]; Toyota
Motorsport GmbH, Toyota-Allee 7, 50858 Köln (DE).
WEISS, Richard [DE/DE]; Toyota Motorsport GmbH,
Toyota-Allee 7, 50858 Köln (DE).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POWDER FOR RAPID PROTOTYPING AND ASSOCIATED PRODUCTION METHOD

(54) Bezeichnung: PULVER FÜR DAS RAPID PROTOTYPING UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to powders for use in the production of three-dimensional structures or moulded bodies, using layered manufacturing methods and to methods for the economical production of said structures or bodies. Characteristic features of the powders are that they have an excellent flow behaviour and that they enable the moulded body that is produced using the powder in the rapid prototyping process to exhibit significantly improved mechanical or thermal characteristics. According to one particularly advantageous embodiment the powder comprises a first fraction, which is present in the form of essentially spherical powder particles and is formed by a matrix material, and at least one other fraction in the form of strengthening and/or reinforcing fibres, which are preferably embedded in the matrix material.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Pulver für die Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren, sowie Verfahren zu deren wirtschaftlicher Herstellung. Die Pulver haben die Besonderheit, dass sie einerseits über ein gutes Fließverhalten verfügen, und gleichzeitig so beschaffen sind, dass der mit dem Pulver im rapid prototyping hergestellte Formkörper erheblich verbesserte mechanische und/oder thermische Eigenschaften hat. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung hat das Pulver einen ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen vorliegenden Anteil, der von einem Matrix Werkstoff gebildet ist, und zumindest einen weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern, die vorzugsweise in den Matrix-Werkstoff eingebettet sind.



WO 2005/090449 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Pulver für das Rapid Prototyping und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft allgemein die Herstellung von
5 räumlichen, insbesondere von räumlich komplexen
Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender
Verfahren, wie sie auch unter dem Begriff
„pulverbasiertes generative rapid prototyping“ oder
„solid free from fabrication (SFF) Verfahren bekannt
10 sind. Solche pulverbasierte generative rapid prototyping
Verfahren sind beispielsweise unter den Bezeichnungen 3D-
Lasersintern, 3D-Laserschmelzen oder 3D-Drucken bekannt.

Die Erfindung bezieht sich im Besonderen auf ein Pulver
15 zur Verwendung in einem solchen Verfahren, sowie auf
Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung eines solchen
Pulvers.

Heute bekannte, in der Regel computergesteuerte additive,
20 automatische Verfahren zur Herstellung von Formkörpern
komplexer Struktur arbeiten mit Schüttungen aus pulvrigen
Werkstoffen, die schichtweise an bestimmten Stellen bzw.
Bereichen so weit erhitzt werden, dass ein Aufschmelz-
bzw. Versinterungsprozess stattfindet. Zum Heizen wird in
25 der Regel ein vorzugsweise programmgesteuerter
Laserstrahl oder – bei Verwendung metallischer Pulver-
Werkstoffe – ein energiereicher Elektronenstrahl
verwendet.

30 Inzwischen sind verschiedene Pulver für diese Technologie
entwickelt worden, wobei diesbezüglich beispielsweise auf
die Dokumente DE 101 22 492 A1, EP 0 968 080 B1,
WO 03/106146 A1 oder DE 197 47 309 A1 im Bereich der
Kunststoffpulver oder auf die WO 02/11928 A1 im Bereich
35 der metallischen Pulver verwiesen werden kann.

Damit der Formgebungsprozess problemlos mit hoher Prozessstabilität durchgeführt werden kann, benötigt man Pulverteilchen, die sich durch ein besonders gutes „Fließverhalten“ beim Auftragen der Pulverschicht auszeichnen, was dadurch sichergestellt wird, dass die Pulverteilchen möglichst kugelförmig mit möglichst glatter Oberfläche ausgebildet werden.

Bislang hat sich im Besonderen der Werkstoff Polyamid, insbesondere ein höher vernetztes Polyamid, wie PA 11 oder PA 12 für das eingangs beschriebene Verfahren durchgesetzt.

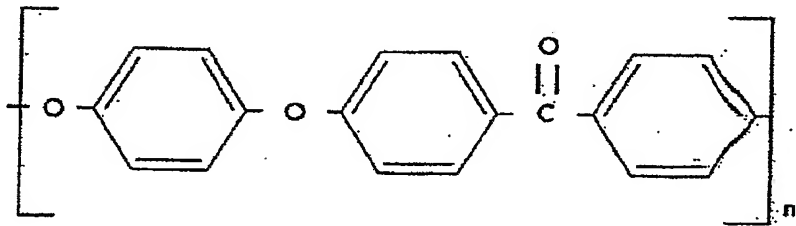
Allerdings bleibt mit diesem Pulvermaterial das Einsatzspektrum der damit hergestellten Formkörper beschränkt. Man hat deshalb bereits verschiedentlich versucht, die Pulver zu modifizieren, um die mechanischen Eigenschaften des Formkörpers zu verbessern. Ein Ansatz wurde darin gesehen, das Thermoplast-Pulver mit Glaskügelchen oder mit Aluminium-Flocken zu versetzen.

Mit den Glaskügelchen bleibt zwar eine gute Fließfähigkeit erhalten, aber die erzielbaren Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften sind begrenzt. Es ist zwar eine Versteifung des Materials möglich (Steigerung des E-Moduls), aber die Zugfestigkeit lässt sich nicht nennenswert steigern, und die erzielbaren Verbesserungen müssen mit einer Versprödung des Materials erkauft werden. Noch stärker ausgeprägt ist diese Problematik bei Verwendung der Aluminium-Flocken.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Sintern oder Schmelzen von pulverförmigen Materialien so zu verbessern, dass unter Beibehaltung der

grundsätzlichen Konzeption der Maschine Formkörper mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften herstellbar sind.

- 5 Diese Aufgabe wird durch ein neues Pulver nach den Ansprüchen 1 bzw. 2, sowie durch die Verfahren zur Herstellung derartiger Pulver nach den Ansprüchen 14, 15, 20, 25 bzw. 26 gelöst.
- 10 Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung (Anspruch 1) werden die im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen von einem aromatischen Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon (PEEK)-Kunststoff mit der Repetiereinheit Oxy-1,4-Phenylene-Oxy-1,4-Phenylene-
- 15 Carbonyl-1,4-Phenylene nach folgender Formel:



gebildet.

- 20 Dieses lineare, aromatische Polymer, das unter der Bezeichnung „PEEK“ von der Firma Victrex vermarktet wird, ist in der Regel semikristallin und zeichnet sich durch physikalische Eigenschaften, aus, die den bislang bei SLS-Verfahren eingesetzten Werkstoffen in jeder Beziehung
- 25 weit überlegen sind. Nicht nur die mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und E-Modul sind um ein Vielfaches besser als bei herkömmlichen PA-Pulvern. Es kommt hinzu, dass die thermische Stabilität dieses Werkstoffs so gut ist, dass die aus diesem Werkstoff nach

dem SLS-Verfahren hergestellten Bauteile sogar dort eingesetzt werden können, wo bislang selbst faserverstärkte Kunststoffe überfordert waren.

- 5 Die Erfinder haben erkannt, dass dieses Material unter Heranziehung eines geeigneten Verfahrens, insbesondere durch die Verfahren der Ansprüche 14, 20, 25 und/oder 26 zu weitestgehend glatten und kugelförmigen Pulverpartikeln verarbeitbar ist, die somit eine
- 10 ausreichend gute Fließfähigkeit des Pulvers garantieren, damit die einzelnen Schichten mit größtmöglicher Präzision aufgetragen werden können. Dabei wird die Erfindung ergänzend von der Idee getragen, das sogenannte PEEK-Pulver vorzugsweise in einem sogenannten
- 15 „isothermen“ Laser-Sinter-Prozess zu verarbeiten, bei dem die Oberfläche der Pulverschüttung auf einer Temperatur gehalten wird, welche um einige wenige Grad unterhalb der relativ hohen Schmelztemperatur des PEEK-Pulvers liegt, und auch die restliche Pulverschüttung beheizt wird,
- 20 diese Temperatur aber meistens unterhalb der Temperatur der Oberfläche der Pulverschüttung liegt.

- Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Pulver bereitgestellt, mit einem ersten in Form von im
- 25 Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen vorliegenden Anteil, der von einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einem weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern. Der Matrix-Werkstoff kann dabei ein Kunststoff oder ein Metall sein. Es wurde durch
- 30 Untersuchungen festgestellt, dass sich dann, wenn der Volumenanteil der Fasern - abhängig von der Faserlängenverteilung - beschränkt bleibt, beispielsweise auf maximal 25%, vorzugsweise auf bis zu 15%, besonders bevorzugt auf bis zu 10%, die Fließfähigkeit des Pulvers
- 35 gut beherrschen lässt. Die Versuchsergebnisse zeigen,

dass sich mit PA12 als Matrix-Material bereits mit 10 Vol% Faseranteil (Carbonfasern) eine dreifache Steifigkeit und eine 50%ige Erhöhung der Zugfestigkeit ergibt.

5

Zur weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist der Faseranteil zu vergrößern. Erfindungsgemäß wird das Pulver mit höherem Faservolumenanteil unter Heranziehung der Herstellungsverfahren nach den

10 Ansprüchen 14, 15, 20, 25 bzw. 26 hergestellt, wodurch es gelingt die Fasern in den Matrix-Werkstoff einzubetten, und zwar vorzugsweise derart, dass sie im Wesentlichen vollständig vom Matrix-Werkstoff umschlossen sind. Auf diese Weise bleibt das Handling des Pulvers weitgehend
15 unbeeinflusst vom Volumenanteil des Fasermaterials. Es kann mit PA12 als Matrix-Material und mit einem Volumenanteil der Carbonfasern von 30% eine Steigerung der Zugfestigkeit um 300% und eine Steigerung des E-Moduls um den Faktor 9 erzielt werden.

20

Wenn als Matrix-Werkstoff ein thermoplastischer Kunststoff verwendet wird, können erhebliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften gegenüber dem unverstärkten Material schon dann erzielt werden,
25 wenn anstelle der Fasern Flocken verwendet werden, solange deren Abmessungen eine vorzugsweise vollständige Einbettung in die Pulverteilchen zulassen. Dieser Aspekt wird ausdrücklich in den Gegenstand der Erfindung einbezogen.

30

Wenn der Matrix-Werkstoff von einem Kunststoffwerkstoff gebildet ist, wählt man die Fasern vorzugsweise aus der Gruppe der Carbon- und/oder Glasfasern aus.

Grundsätzlich kann das Pulver in allen bislang
verarbeiteten Qualitäten hergestellt sein, wobei die
Pulverteilchen einen mittleren Durchmesser d₅₀ im Bereich
von 20 bis 150, vorzugsweise von 40 bis 70 µm haben
5 können. Die Breite der Korngrößenverteilung sollte
möglichst eng sein, damit die Fließfähigkeit nicht zu
stark beeinträchtigt wird.

Der Matrix-Werkstoff kann allerdings auch von einem
10 metallischen Werkstoff gebildet sein. An den
Herstellungsverfahren der Pulverteilchen mit
eingebetteten Fasern nach den Ansprüchen 15, 20, 25 bzw.
26 ändert sich grundsätzlich nichts.

15 Ein metallisches Matrix-Material wird vorzugsweise mit
Fasern aus der Gruppe der Keramik- und der Borfasern
kombiniert.

In diesem Fall beträgt vorteilhafter Weise die mittlere
20 Korngröße d₅₀ der sphärischen Pulverteilchen zwischen 10
und 100, vorzugsweise zwischen 10 und 80 µm. Mit dem Wert
d₅₀ ist dasjenige Maß der Korngröße gemeint, das von 50%
der Pulverteilchen unter- und von 50% der Pulverteilchen
überschritten wird.

25 Die Faserlängenverteilung wird so gewählt, dass ein
möglichst geringer Prozentsatz der Fasern aus der
Oberfläche der beim Schmelzsprühen oder Sprühtrocknen
entstehenden Partikel herausragen. Dies kann z.B. dadurch
30 erreicht werden, dass die mittlere Länge L₅₀ der Fasern
maximal dem Wert der mittleren Korngröße d₅₀ der
sphärischen Pulverteilchen entspricht.

Ein erstes vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines
35 Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13,

ist Gegenstand des Anspruchs 14. Mit diesem Verfahren lassen sich in Abhängigkeit von den veränderbaren Prozessparametern im Wesentlichen sphärische Pulverteilchen erzeugen, die sich zwar aus einer Vielzahl kleinerer Partikel zusammensetzen, jedoch eine
5 ausreichend sphärische und glatte Oberfläche aufweisen, um bei rapid prototyping Verfahren problemlos verwendet werden zu können.

10 Dieses Verfahren kann gleichermaßen vorteilhaft in Anwesenheit einer zweiten Phase in Form einer versteifenden oder verstärkenden Faser durchgeführt werden. Als flüssige Phase der Suspension kommen alle Flüssigkeiten in Betracht, die eine gleichmäßige
15 Verteilung der Mikropulver-Partikel und optional der verstärkenden Phase erlauben. Ein weiterer relevanter Aspekt bei der Auswahl der Flüssigkeit ist die Eigenschaft, dass sie schnell und rückstandslos verdampft oder verdunstet.

20 Vorzugsweise wird bei diesem Verfahren, soweit der Matrix-Werkstoff aus der Gruppe der Thermoplaste gewählt ist, Mikropulver mit einer mittleren Korngröße d_{50} zwischen 3 und $10\mu\text{m}$, vorzugsweise $5\mu\text{m}$ und optional
25 Fasern, vorzugsweise mit einer mittleren Länge L_{50} von 20 bis $150\mu\text{m}$, vorzugsweise von 40 bis $70\mu\text{m}$ verwendet. Der Wert L_{50} bezeichnet diejenige Länge, die von 50% der Fasern über- und von 50% der Fasern unterschritten wird.

30 Für den Matrix-Werkstoff Metall gibt Anspruch 17 vorteilhafte Abmessungen der Teilchen an.

Ein alternatives Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvers ist Gegenstand des Anspruchs

35 20. Es ist hauptsächlich für thermoplastische Werkstoffe

interessant, jedoch grundsätzlich auch für metallische Materialien anwendbar. Der Schritt des Kühlens ist bei thermoplastischen Werkstoffen unabdingbar, damit das Material so weit versprödet wird, dass es mahlbar ist.

5 Vorteilhafter Weise erfolgt das Kühlen mittels flüssigem Stickstoff. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 22 bis 24.

10 Weitere Alternativen des Herstellungsverfahrens sind das sogenannte „Prillen“ gemäß Anspruch 25 oder das Schmelzsprühen gemäß Anspruch 26, welches ebenfalls für metallische und thermoplastische Materialien anwendbar ist.

15 Das Überführen des Matrix-Werkstoffs, wie z.B. eines Thermoplasten, in die flüssige Phase kann beispielsweise durch Verwendung eines Lösungsmittels erfolgen. Die Verfestigung der Tröpfchen kann beispielsweise dadurch
20 vorgenommen werden, dass das Lösungsmittel in den gasförmigen Aggregatzustand überführt wird. Dies kann beispielsweise durch Verdampfen oder Verdunsten geschehen. Dabei kann die den Tröpfchen entzogene Verdampfungsenergie zur Beschleunigung der Verfestigung herangezogen werden. Ergänzend kann aktiv geheizt werden.

25 Wichtige Prozessparameter zur Einstellung der gewünschten Korngrößenverteilung sind: Temperatur der flüssigen Phase bzw. der Schmelze; Viskosität und Oberflächenspannung der flüssigen Phase bzw. der Schmelze; Düsendurchmesser;
30 Geschwindigkeit, Volumenstrom, Druck und Temperatur des Gasstroms.

Beim Schmelzsprühen nach Anspruch 26 erfolgt die
35 Zerstäubung der Schmelze vorzugsweise in einem Heißgasstrahl.

Mit dem erfindungsgemäßen Pulver, das unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbar ist, lässt sich der Anwendungsbereich von Bauteilen oder Formteilen, die mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasierter generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, generiert worden sind, deutlich erweitern. Mit der Erfindung kann somit erstmals ein derartiges schichtaufbauendes Verfahren sinnvoll zur Herstellung von hohlen Formkörpern mit innenliegenden, vorzugsweise dreidimensionalen fachwerkartigen Verstrebnungen herangezogen werden. Denn bislang waren die mechanischen Eigenschaften des Materials so gering, dass selbst mit versteifenden Strukturen eine Anwendung in thermisch und/oder mechanisch anspruchsvollen Bereichen nicht möglich war.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Es zeigen:

Figur 1 eine Prinzipskizze zur Darstellung des Funktionsprinzips des schichtaufbauenden Verfahrens;

Figur 2 die Einzelheit II in Figur 1;

Figur 3 die schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung des Pulvers nach einer ersten Ausführungsform;

Figur 4 eine schematische Ansicht eines Pulvers gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung;

35

Figur 5 eine schematische Ansicht eines Pulvers gemäß einer weiteren Variante der Erfindung;

Figur 6 die schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung des Pulvers nach Figur 5 entsprechend einer Ausführungsform;

Figur 7 die schematische Darstellung eines anderen Verfahrens zur Herstellung des Pulvers nach Figur 5 ;

Figur 8 die schematische Ansicht eines Ausschnitts eines Bauteils, welches unter Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvers herstellbar ist; und

Figur 8A die Einzelheit VIII in Figur 8.

In Figur 1 ist schematisch dargestellt, wie ein Bauteil mittels schichtaufbauender Verfahren hergestellt wird. Man erkennt, dass auf eine in einen Bauraum stufenweise absenkbare Plattform 10 sukzessive Pulverschichten 12-1, 12-2, ... 12-n der Dicke S aufgebracht werden. Nach dem Aufbringen einer Lage werden die Partikel 18 (siehe Figur 2) von einem Energiestrahл aus einer Energiequelle 16 an gezielten Bereichen selektiv auf- oder angeschmolzen, wodurch die in der Figur schraffiert angedeuteten Bereiche 14 entstehen, welche hierdurch Bestandteil des herzustellenden Bauteils werden. Die Plattform wird anschließend um die Schichtdicke S abgesenkt, woraufhin eine neue Pulverschicht der Schichtdicke S aufgebracht wird. Der Energiestrahл überstreicht erneut eine vorgegebene Fläche, wodurch die entsprechenden Bereiche aufgeschmolzen und mit den in der vorhergehenden Lage aufgeschmolzenen Bereichen verschmolzen bzw. verbunden werden. Auf diese Weise entsteht nach und nach ein vielschichtiger Pulverblock mit eingebettetem Formkörper

komplexer Struktur. Der Formkörper wird aus dem Pulverblock entfernt und in der Regel manuell von anhaftendem oder angesintertem Restpulver gereinigt.

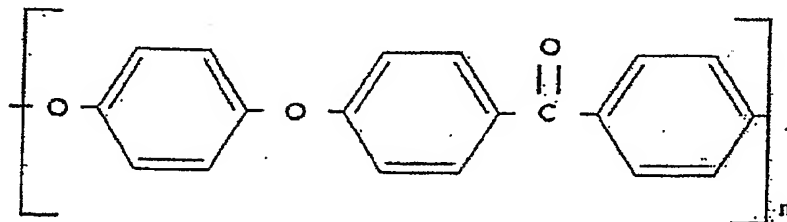
- 5 Die Schichtdicke wird - je nach Anwendungsgebiet - zwischen 20 und 300 μm gewählt, wobei - wie aus Figur 2 ersichtlich - die Mehrzahl der Pulverteilchen 18 einen Korndurchmesser D von etwa $1/3$ der Schickstärke S haben.
- 10 Herkömmlich ist das Pulver von einem Thermoplasten, beispielsweise PA 11 oder PA 12 gebildet, wodurch die mechanische Festigkeit der Formkörper begrenzt bleibt, was durch den kleinen E-Modul im Bereich von 1,4 GPa und die geringe Zugfestigkeit im Bereich von 40 bis 50 MPa
- 15 bedingt ist.

Zur Herstellung von Formkörpern mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften gibt die Erfindung verschiedene Ansätze, die im Folgenden näher

20 beschrieben werden:

Ausführungsform 1:

- 25 Das Pulver hat einen ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen (18) vorliegenden Matrix-Anteil, der von einem aromatischen Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon (PEEK)-Kunststoff mit der Repetiereinheit Oxy-1,4-Phenylene-Oxy-1,4-
- 30 Phenylene-Carbonyl-1,4-Phenylene der allgemeinen Formel



gebildet ist.

Ein solcher Werkstoff ist beispielsweise unter dem
5 Handelsnamen „PEEK“ von der Firma Victrex Plc. zu
beziehen. Die Werkstoffeigenschaften liegen bei einer
Zugfestigkeit von über 90 MPa und einem E-Modul im
Bereich von über 3,5 GPa (gemäß ISO 527). Außerdem
zeichnet sich dieser Werkstoff durch eine extrem gute
10 Temperaturstabilität aus, so dass die aus ihm gebauten
Formteile auch in thermisch äußerst anspruchsvollen
Bereichen eingesetzt werden können.

Die Herstellung von Pulverteilchen aus diesem Material
15 erfolgt vorzugsweise nach einem der folgenden Verfahren:

1. Sprühtrocknen
2. Aufmahlen; und
3. Schmelzsprühen oder Prillen

20

Sprühtrocknen

Hierzu wird - wie aus Figur 3 ersichtlich - zunächst eine
Suspension mit in eine flüssige Phase, wie z.B. in ein
25 Ethanol- oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch 20 eingerührtem
Matrix-Mikropulver 22 erstellt. Die Teilchen des Matrix-
Mikropulvers 22 haben Abmessungen, die wesentlich unter
der Teilchengröße DP des herzustellenden Pulverteilchens
30 liegen. Dabei ist im Verhältnis auf eine gleichmäßige
Durchmischung der Phasen zu achten.

Die Suspension wird durch eine nicht näher dargestellte
Düse versprüht, wodurch sich Matrix-Mikropulver
enthaltende Tröpfchen 32 bilden. Die flüssige Phase 26,
35 im Einzelnen die Oberflächenspannung dieser Phase

garantiert eine im Wesentlichen sphärische Gestalt der Tröpfchen.

Anschließend wird - beispielsweise in einer
5 nachgeschalteten Heizstrecke - der flüchtige Anteil 26
der Tröpfchen 32 verdampft und/oder verdunstet, wodurch
im Wesentlichen sphärische Agglomerate 30 zurück bleiben.
Diese Agglomerate 30 bilden die im späteren
schichtaufbauenden Verfahren zu verwendenden
10 Pulverpartikel. Dementsprechend werden die
Prozessparameter des Verfahrens so gewählt, dass die
Partikel in der gewünschten Korngrößenverteilung erzeugt
werden.

15 Aufmahlen:

Ein alternatives Verfahren besteht darin, dass der
Werkstoff, der beispielsweise als grobes Granulat von
etwa 3 mm Korngröße bezogen werden kann, zu einem
20 geeigneten Feinpulver aufgemahlen wird.

Dabei wird zunächst das grobe Granulat auf eine
Temperatur gekühlt, die unter der Temperatur liegt, bei
der eine Versprödung des Materials eintritt. Die Kühlung
25 erfolgt beispielsweise durch flüssigen Stickstoff. In
diesem Zustand kann das grobe Granulat beispielsweise in
einer Stift- oder Kaskadenmühle aufgemahlen werden. Das
gemahlene Pulver wird schließlich - vorzugsweise in einem
Windsichter - entsprechend einem zu erreichenden
30 vorbestimmten Fraktionsspektrum gesichtet.

Der Verfahrensschritt des Aufmahlens kann dabei bei
weiterer Kühlung erfolgen.

Damit das aufgemahlene Pulver eine ausreichend glatte und vorzugsweise sphärische Oberfläche erhält, ist es von Vorteil, das aufgemahlene Gut einer Glättbehandlung, beispielsweise durch Einbettung oder Anlagerung von
5 Mikro- bzw. Nanopartikeln, wie z.B. Aerosil, zu unterziehen.

Schmelzsprühen bzw. Prillen:

10 Eine dritte Verfahrensvariante der Herstellung von Feinpulver aus aromatischem Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon, besteht darin, dass einSchmelzsprühverfahren angewendet wird.

15 Dabei wird das Material in einem Tiegel aufgeschmolzen, der einen Anschluss zu einer Sprühdüse hat, mit der das Material zerstäubt wird.

Dabei verlassen kleine Tröpfchen die Düse. Aufgrund der
20 Oberflächenspannung des Werkstoffs nehmen diese Tröpfchen im Wesentlichen sphärische Form an. Wenn die Tröpfchen anschließend durch eine Kühlstrecke bewegt werden, erstarren sie in dieser sphärischen Form, so dass Pulver in der für das schichtaufbauende Verfahren erwünschten
25 Qualität vorliegt.

Vorzugsweise verwendet man zum Zerstäuben Heissgas. Mittels eines sogenannten Pebble-Heaters wird das Heißgas erzeugt, das zum Versprühen, das heißt zum Zerstäuben des
30 aufgeschmolzenen Materials herangezogen wird

In der Regel wird dem Versprüh-Verfahrensschritt ein Sichtvorgang nachgeschaltet, um Pulverteilchen entsprechend einem vorbestimmten Fraktionsspektrum zu
35 erhalten.

Alternativ zum Schmelzsprühen kann - soweit es der Matrix-Werkstoff zulässt - auch das Prillen Anwendung finden, bei dem anstatt einer Schmelze eine flüssige Phase des Matrix-Pulvers verwendet wird. Die Flüssige Phase kann beispielsweise durch Verflüssigen des Matrix-Werkstoffs mittels eines Lösungsmittels gewonnen werden.

Die übrigen Verfahrensschritte sind analog zum Schmelzsprühen bzw. Sprühtrocknen ausgestattet, wobei die Tröpfchen beim Durchlaufen bzw. Durchfliegen einer Verfestigungsstrecke eine dauerhafte sphärische Form annehmen. Die Verfestigung der Tröpfchen kann beispielsweise dadurch vorgenommen werden, dass das Lösungsmittel in den gasförmigen Aggregatzustand überführt wird. Dies kann beispielsweise durch Verdampfen oder Verdunsten geschehen. Die Verdunstungswärme des Lösungsmittels kann in diesem Verfahrensschritt zur Aufheizung und damit zur Beschleunigung des Verfestigungsprozesses genutzt werden.

Ausführungsform 2:

Es wurde - wie schematisch in Figur 4 gezeigt - Pulver mit einem ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen 118 vorliegenden Anteil, der von einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einem weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern 140 verwendet. Der Matrix-Anteil kann von einem Metall oder einem thermoplastischen Kunststoff gebildet sein.

Es wurde folgendes Versuchsbeispiel durchgeführt:

PA12-Pulver mit einer Korngrößenverteilung mit d50 von etwa 50 µm wurde mit 10 Vol% Carbonfasern zweier unterschiedlicher Typen mit einer mittleren Faserlänge L50 von etwa 70 µm und einer Faserdicke von 7µm
5 vermischt. Das so gewonnene Pulver konnte auf handelsüblichen rapid prototyping Maschinen zu fehlerlosen Formkörpern verarbeitet werden.

Die mechanischen Eigenschaften des auf der Basis dieses
10 Pulver/Fasergemischs nach dem schichtaufbauenden Verfahren hergestellten Probekörpers konnten gegenüber einem keine Fasern enthaltenden Bauteil erheblich verbessert werden. Im Einzelnen konnte der E-Modul auf über 3,8 GPa und die Zugfestigkeit auf etwa 70 MPa
15 gesteigert werden.

Diese Versuchsergebnisse wurden Ergebnissen mit Bauteilen gegenübergestellt, die durch Spritzgießen von mit Fasern vermischtem PA12 erhalten wurden, wobei die der
20 Spritzgießmasse beigegebenen Fasern in gleicher Volumenkonzentration und gleicher Größenverteilung vorlagen. Die Meßergebnisse zeigten, dass die mechanischen Eigenschaften der nach dem schichtaufbauenden Verfahren gewonnenen Bauteile
25 denjenigen der spritzgegossenen Bauteile in keiner Weise nachstehen. Der E-Modul konnte sogar beim gesinterten Körper noch gesteigert werden.

Wenngleich der Anteil an Fasern im Feinpulver - abhängig
30 von der mittleren Korngröße und deren Verteilung variiert werden kann, kann er in der Regel nicht ohne Probleme über 25% angehoben werden. Um dennoch weiter verbesserte Materialeigenschaften realisieren zu können, bietet sich die dritte Ausführungsform der Erfindung an.

Ausführungsform 3:

Gemäß der dritten Ausführungsform, die schematisch in Figur 3 verdeutlicht ist, wird ein Pulver geschaffen, das
5 wesentlich höhere Faseranteile, nämlich von über 30 Vol % enthält und das dennoch so beschaffen ist, dass es aufgrund seiner guten Fließfähigkeit in einem schichtaufbauenden Verfahren verwendet werden kann.

10 Die Besonderheit besteht darin, dass die Fasern 240 in im Wesentlichen sphärische Pulver-Formkörper 218, die den Matrix-Werkstoff des herzustellenden Bauteils bilden, eingebettet sind, vorzugsweise derart, dass sie im
15 Wesentlichen vollständig vom Matrix-Werkstoff umschlossen sind, wie das in Figur 5 angedeutet ist.

Für die Herstellung eines solchen Pulvers kommen die vorstehend beschriebenen Verfahren, d.h. das
20 Sprühtrocknen, das Aufmahlen, das Prillen und das Schmelzsprühen mit geringfügiger Modifikation in Betracht:

Sprühtrocknen

25 Dieses Verfahren ist in Figur 6 schematisch dargestellt. Es unterscheidet sich von dem vorstehend anhand Figur 3 beschriebenen Verfahren nur dadurch, dass in die flüssige Phase, wie z.B. in ein Ethanol- oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch 320 neben Matrix-Mikropulver 322 versteifende
30 oder verstärkende Fasern 340 eingerührt werden. Die Teilchen des Matrix-Mikropulvers 322 haben Abmessungen, die wesentlich unter der Teilchengröße DP des herzustellenden Pulverteilchens 330 liegen. Die Faserlängen sind ebenfalls so gewählt, dass ihre mittlere
35 Länge nicht über der mittleren zu erzielenden Korngröße

der Pulverteilchen liegt. Dabei ist im Verhältnis erneut auf eine gleichmäßige Durchmischung der Phasen zu achten.

Beim Versprühen der Suspension durch eine nicht näher
5 dargestellte Düse bilden sich Matrix-Mikropulver und
Faser(n) enthaltende Tröpfchen 332 bilden. Die flüssige
Phase 326, im Einzelnen die Oberflächenspannung dieser
Phase garantiert eine im Wesentlichen sphärische Gestalt
der Tröpfchen.

10 Wenn anschließend der flüchtige Anteil 326 der Tröpfchen
332 verdampft und/oder verdunstet, bleiben erneut im
Wesentlichen sphärische Agglomerate 330 zurück. Diese
Agglomerate 330 bilden die im späteren schichtaufbauenden
15 Verfahren zu verwendenden Pulverpartikel. Dementsprechend
werden die Prozessparameter des Verfahrens so gewählt,
dass die Partikel in der gewünschten Korngrößenverteilung
erzeugt werden.

20 Gute Ergebnisse mit dem Sprühtrocknen lassen sich dann
erzielen, wenn Mikropulver mit einer mittleren Korngröße
d50 zwischen 3 und 10µm, vorzugsweise 5µm verwendet
werden.

25 Wenn Fasern eingerührt sind, sollen diese - wenn der
Matrix-Werkstoff Kunststoff ist - vorzugsweise mit einer
mittleren Länge L50 von 20 bis 150 µm, vorzugsweise von
40 bis 70 µm verwendet werden.

30 Bei metallischem Matrix-Werkstoff sind die Längen der
Fasern in der Regel kürzer zu wählen. Ein vorteilhafter
Bereich für die mittleren Faserlänge L50 liegt zwischen
10 bis 100 µm, vorzugsweise zwischen 10 bis 80 µm.

Vorteilhafter Weise werden die Prozessparameterso eingestellt, dass im Wesentlichen sphärische Mikrotröpfchen mit einem mittleren Durchmesser D50 von 10 bis 70 µm entstehen.

5

Der Verdampfungs- bzw. Verdunstungsschritt wird vorteilhafter Weise durchgeführt wird, während die Tröpfchen durch eine Heizstrecke bewegt werden.

10

Aufmahlen:

Ein alternatives Verfahren - welches schematisch in Figur 7 dargestellt ist - besteht darin, dass ein Fasern, beispielsweise Carbonfasern 440 enthaltender Werkstoff, der beispielsweise als grobes Granulat 450 von etwa 3 mm Korngröße oder Kantenlänge vorliegt, zu einem geeigneten Feinpulver aufgemahlen wird.

20 Dabei wird zunächst erneut das grobe Granulat 450 auf eine Temperatur gekühlt, die unter der Temperatur liegt, bei der eine Versprödung des Materials eintritt. Die Kühlung erfolgt beispielsweise durch flüssigen Stickstoff. In diesem Zustand kann das grobe Granulat beispielsweise in einer Stiftmühle - durch 460 angedeutet - aufgemahlen werden. Das gemahlene Pulver wird schließlich in einem Sieb 480 - vorzugsweise in einem Windsichter - entsprechend einem zu erreichenden vorbestimmten Fraktionsspektrum gesichtet. Die zu 30 verwendenden Pulverteilchen sind mit 430 bezeichnet.

Der Verfahrensschritt des Aufmahlens kann dabei erneut bei weiterer Kühlung erfolgen. Auch ein optionaler Glättprozess durch Einbettung oder Anlagerung von Mikro-

bzw. Nanopartikeln, wie z.B. Aerosil, kann nachgeschaltet werden.

Schmelzsprühen bzw. Prillen:

5

Auch die vorstehend beschriebene weitere Verfahrensvariante, nämlich das sogenannte Schmelzsprühen kann zur Herstellung von Pulver nach Figur 5 angewendet wird.

10

Im Unterschied zum vorstehend beschriebenen Verfahren wird in die aufgeschmolzene Schmelze aus Matrix-Material der Faseranteil eingeührt.

15

Alternativ zum Schmelzsprühen kann - soweit es der Matrix-Werkstoff zuässt - wiederum das Prillen Anwendung finden, bei dem statt einer Schmelze eine flüssige Phase des Matrix-Pulvers verwendet wird. Die Flüssige Phase kann beispielsweise durch verflüssigen des Matrix-

20

Werkstoffs mittels eines Lösungsmittels gewonnen werden.

Die übrigen Verfahrensschritte sind analog zum Schmelzsprühen bzw. Sprühtrocknen ausgestattet, wobei die die versteifenden Fasern umgebenden Tröpfchen beim

25

Durchlaufen bzw. Durchfliegen einer Verfestigungsstrecke eine dauerhafte sphärische Form annehmen. Die Verfestigung der Tröpfchen kann beispielsweise dadurch vorgenommen werden, dass das Lösungsmittel in den

30

beispielsweise durch Verdampfen oder Verdunsten geschehen. Die Verdunstungswärme des Lösungsmittels kann in diesem Verfahrensschritt zur Aufheizung und damit zur Beschleunigung des Verfestigungsprozesses genutzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen erlauben die Verarbeitung sowohl von thermoplastischen Kunststoff-Materialien als auch von metallischen Materialien.

- 5 Es können auch unterschiedliche Materialien gemischt werden.

Wenn der Matrix-Werkstoff von einem thermoplastischen Kunststoffmaterial gebildet, werden die Fasern aus der
10 Gruppe der Carbon- und/oder Glasfasern ausgewählt.

Die mittlere Korngröße der sphärischen Pulverteilchen soll grundsätzlich nicht beschränkt sein. Gute Ergebnisse mit handelsüblichen Maschinen lassen sich jedenfalls dann
15 erzielen, wenn die mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 40 bis 70 μm liegt. Die Fließfähigkeit eines solchen Pulvers lässt sich durch Homogenisierung der Größenverteilung noch steigern.

20 Wenn der Matrix-Werkstoff von einem metallischen Werkstoff gebildet ist, werden die Fasern vorzugsweise aus der Gruppe der Keramik- und der Borfasern ausgewählt. Bei einem solchen Pulver liegt die mittlere Korngröße d50
25 der sphärischen Pulverteilchen in der Regel auf einem niedrigeren Wert, beispielsweise im Bereich von 10 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 80 μm .

Aus der Beschreibung wird klar, dass sich mit dem
30 erfindungsgemäßen Pulver zur Verwendung bei schichtaufbauenden Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, räumlichen Strukturen bzw. Formkörper

herstellen lassen, deren mechanische und/oder thermische Eigenschaften bislang undenkbar waren.

5 So lässt sich der E-Modul von PEEK, wenn es mit 10, 20 bzw. 30 Vol% Carbonfasern verstärkt ist, die nach einem der beschriebenen Verfahren in die Pulverteilchen eingebracht oder mit diesen vermischt sind, auf 7, 13,5 bzw. 22,2 GPa steigern, während die Zugfestigkeit auf 136, 177 bzw. 226 MPa angehoben werden kann.

10

Wenn als Matrix-Werkstoff PA12 verwendet wird, ergibt sich mit einem Faseranteil von 10, 20 bzw. 30 Vol % eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie folgt: E-Modul von 3,4 bzw. 6,6 bzw. 13,9 GPa; Zugfestigkeit von 15 66 bzw. 105 bzw. 128 Mpa.

Damit gelingt es erstmalig, - wie schematisch in den Figuren 8, 8A angedeutet, das schichtaufbauende Verfahren sinnvoll zur Herstellung von hohlen, komplex geformten, 20 beispielsweise mehrfach gekrümmten Formkörpern 570 mit innenliegenden, vorzugsweise dreidimensionalen fachwerkartigen Verstrebungen 572 heran zu ziehen, wodurch nicht nur extrem leichte, sondern auch thermisch und mechanisch höchst belastbare Bauteile gefertigt 25 werden können.

Selbstverständlich sind Abweichungen von den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen möglich, ohne den Grundgedanken der Erfindung zu verlassen. So können 30 Nachbehandlungsschritte der einzelnen Pulver-Herstellungsverfahren auch für andere Verfahren angewandt werden. Der mittels Mikrokörper durchzuführende Glättvorgang kann selbstverständlich auch bei den beiden alternativ beschriebenen Verfahren angewandt werden.

35

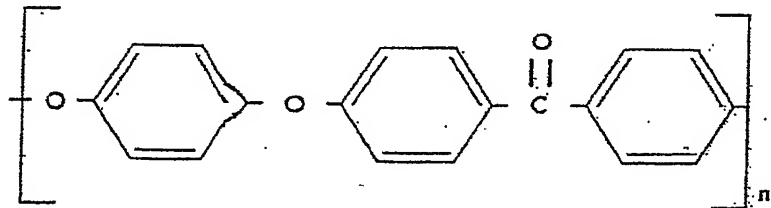
Die Erfindung schafft somit neue Pulver für die Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren, sowie Verfahren zu deren wirtschaftlicher Herstellung.

- 5 Die Pulver haben die Besonderheit, dass sie einerseits über ein gutes Fließverhalten verfügen, und gleichzeitig so beschaffen sind, dass der mit dem Pulver im rapid prototyping hergestellte Formkörper erheblich verbesserte mechanische und/oder thermische Eigenschaften hat. Gemäß
- 10 einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung hat das Pulver einen ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen vorliegenden Anteil, der von einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einen weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder
- 15 verstärkenden Fasern, die vorzugsweise in den Matrix-Werkstoff eingebettet sind.

Ansprüche

5

1. Pulver für die Verwendung bei der Herstellung von
räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels
schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative
rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS
10 (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-
Technologie, zumindest mit einem ersten in Form von im
Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen (18) vorliegenden
Matrix-Anteil, der von einem aromatischen Polyetherketon,
insbesondere einem Polyaryletherketon (PEEK)-Kunststoff
15 mit der Repeatingeinheit Oxy-1,4-Phenylene-Oxy-1,4-
Phenylene-Carbonyl-1,4-Phenylene



gebildet ist.

20

2. Pulver, insbesondere nach Anspruch 1, für die
Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen
bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren
(pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren),
wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder
25 der Laser-Schmelz-Technologie, mit einem ersten in Form
von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen (18; 118;
218; 330; 430) vorliegenden Anteil, der von einem Matrix-
Werkstoff gebildet ist, und zumindest einem weiteren

Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern (140; 240; 340; 440).

3. Pulver nach Anspruch 2, wobei der Volumenanteil der Fasern (140) bis zu 25%, vorzugsweise bis zu 15%, besonders bevorzugt bis zu 10% beträgt.

4. Pulver nach Anspruch 2, bei dem die Fasern (240; 340; 440) in den Matrix-Werkstoff (118; 330) eingebettet sind, vorzugsweise derart, dass sie im Wesentlichen vollständig vom Matrix-Werkstoff umschlossen sind.

5. Pulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenanteil der Fasern (240; 340; 440) größer als 15%, vorzugsweise größer als 25% ist.

6. Pulver nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrix-Werkstoff von einem thermoplastischen Kunststoff gebildet ist.

7. Pulver nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrix-Werkstoff von einem höher vernetzten Polyamid, wie z.B. PA11 oder PA12 gebildet ist.

8. Pulver nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern von Carbon- und/oder Glasfasern gebildet sind.

9. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 40 bis 70 μm liegt.

10. Pulver nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrix-Werkstoff von einem metallischen Werkstoff gebildet ist.

5 11. Pulver nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern aus der Gruppe der Keramik- und der Borfasern gewählt sind.

10 12. Pulver nach Anspruch 9 oder 10, wobei die mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen im Bereich von 10 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 80 µm liegt.

15 13. Pulver nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Länge L50 der Fasern (140; 240) maximal dem Wert der mittleren Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen (118; 218; 330; 430) entspricht.

20 14. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren),
25 wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, wobei optional in die aus einem thermoplastischen Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen versteifende und/oder verstärkende Fasern eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:

30 a) Erstellen einer Suspension mit in eine flüssige Phase (20; 320), wie z.B. in ein Ethanol- oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch eingeührtem Matrix-Mikropulver (22; 322) mit einer wesentlich unter der Abmessung des
35 herzustellenden Pulverteilchens liegenden Teilchengröße

und optional mit verstärkenden und/oder versteifenden Fasern (340) mit einer Länge, die unter der Abmessung der herzustellenden Pulverteilchen liegt;

5 b) Versprühen der Suspension durch eine Düse zur Ausbildung von Matrix-Mikropulver und optional Fasern enthaltenden Tröpfchen (32; 332); und

10 c) Verdampfen und/oder Verdunsten des flüchtigen Anteils (26; 326) der Tröpfchen, wodurch im Wesentlichen sphärische Agglomerate (30; 330) zurück bleiben.

15 15. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 2 bis 13, mit im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder 20 der Laser-Schmelz-Technologie, wobei in die aus einem metallischen Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen (330) versteifende und/oder verstärkende Fasern (340) eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:

25 a) Erstellen einer Suspension mit in eine flüssige Phase (320), wie z.B. in ein Ethanol- oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch eingerührtem Matrix-Mikropulver (322) mit einer wesentlich unter der Abmessung des herzustellenden Pulverteilchens liegenden Teilchengröße und mit verstärkenden und/oder versteifenden Fasern (340) 30 mit einer Länge, die unter der Abmessung (DP) der herzustellenden Pulverteilchen liegt;

b) Versprühen der Suspension durch eine Düse zur Ausbildung von Matrix-Mikropulver und Fasern enthaltenden Tröpfchen (332); und

- 5 c) Verdampfen und/oder Verdunsten des flüchtigen Anteils (326) der Tröpfchen, wodurch im Wesentlichen sphärische Agglomerate (330) zurück bleiben.

10 16. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem Mikropulver (22; 322) mit einer mittleren Korngröße d50 zwischen 3 und 10µm, vorzugsweise 5µm und optional Fasern (340) mit einer mittleren Länge L50 von 20 bis 150 µm, vorzugsweise von 40 bis 70 µm verwendet werden.

15 17. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem Mikropulver (322) mit einer mittleren Korngröße d50 zwischen 3 und 10µm, vorzugsweise 5µm und Fasern (340) mit einer mittleren Länge L50 von 10 bis 100 µm, vorzugsweise von 10 bis 80 µm verwendet werden.

20 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Verprühen der Suspension derart erfolgt, dass im Wesentlichen sphärische Mikrotröpfchen (32; 332) mit einem mittleren Durchmesser
25 d50 von 10 bis 70 µm entstehen.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdampfungs- bzw. Verdunstungsschritt durchgeführt wird, während die
30 Tröpfchen (32; 332) durch eine Heizstrecke bewegt werden.

20. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung
35 bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw.

Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, wobei optional in die aus einem thermoplastischen Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen (430) versteifende und/oder verstärkende Fasern (440) eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:

10 a) Kühlen von grobem Granulat (450) aus optional faserverstärktem Kunststoff unter eine Temperatur, bei der eine Versprödung des Matrix-Werkstoffs eintritt;

15 b) Aufmahlen des gekühlten Granulats; und

c) Sichten des aufgemahlten Gutes entsprechend einem vorbestimmten Fraktionsspektrum.

20 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Aufmahlens mittels einer Stiftmühle (460) erfolgt.

25 22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Aufmahlens bei weiterer Kühlung erfolgt.

30 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt des Sichtens mittels eines Windsichters (480) erfolgt.

35 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das aufgemahlene Gut einer Glättbehandlung, beispielsweise durch Einbettung oder Anlagerung von Mikro- bzw. Nanopartikeln, wie z.B. Aerosil, unterzogen wird.

25. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung
5 bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, wobei optional in die aus
10 einem Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen versteifende und/oder verstärkende Fasern eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:

a) Überführen des Matrix-Werkstoffs in eine flüssige
15 Phase;

b) optional Einrühren der Fasern in die flüssige Phase;

c) Verblasen der optional die Fasern enthaltenden
20 flüssigen Phase durch eine Düse zur Ausbildung von optional Fasern enthaltenden Tröpfchen; und

d) Leiten der Tröpfchen durch eine
25 Verfestigungsstrecke.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase durch Aufschmelzen des Matrix-Werkstoffs gewonnen wird und dass die optional die Fasern enthaltende Schmelze verblasen und anschließend durch
30 eine Kühlstrecke geleitet wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerstäubung der Schmelze in einem Heißgasstrahl erfolgt.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, gekennzeichnet durch den weiteren Verfahrensschritt des Sichtens der Pulverteilchen entsprechend einem vorbestimmten Fraktionsspektrum.

5

29. Verfahren zur Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder
10 der Laser-Schmelz-Technologie, unter Verwendung eines Pulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

30. Formkörper erhältlich durch ein schichtaufbauendes Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping
15 Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, unter Verwendung eines Pulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

20 31. Formkörper nach Anspruch 30, mit innenliegenden, vorzugsweise dreidimensionalen fachwerkartigen Verstrebungen.

1 / 4

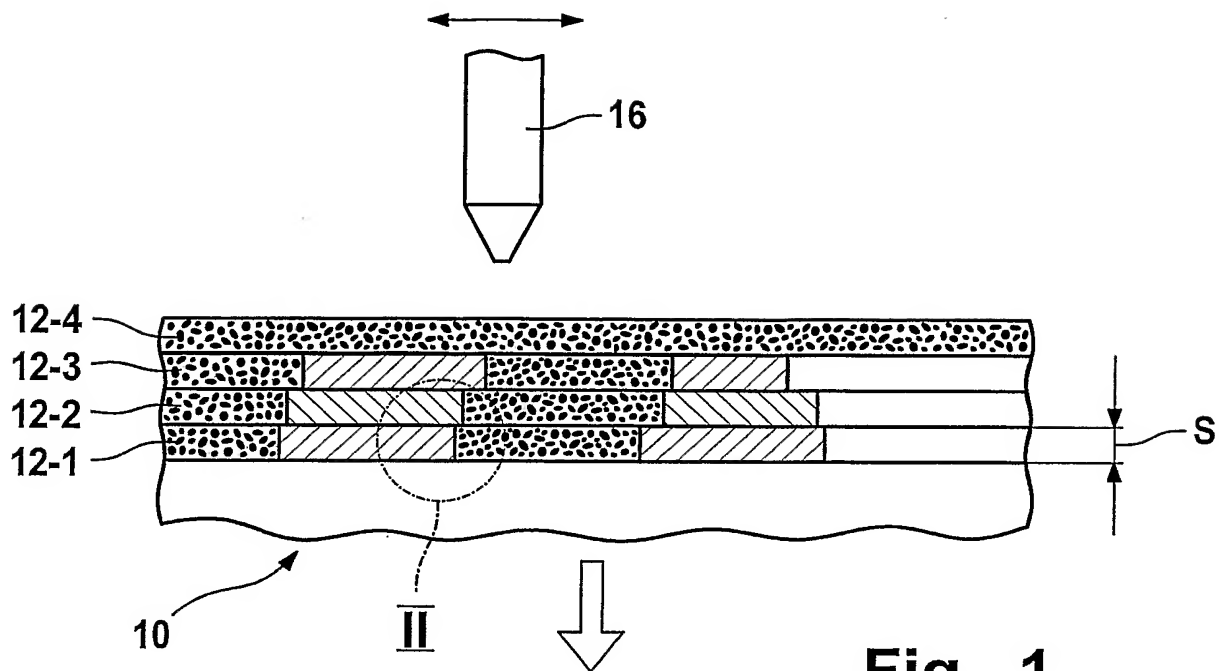


Fig. 1

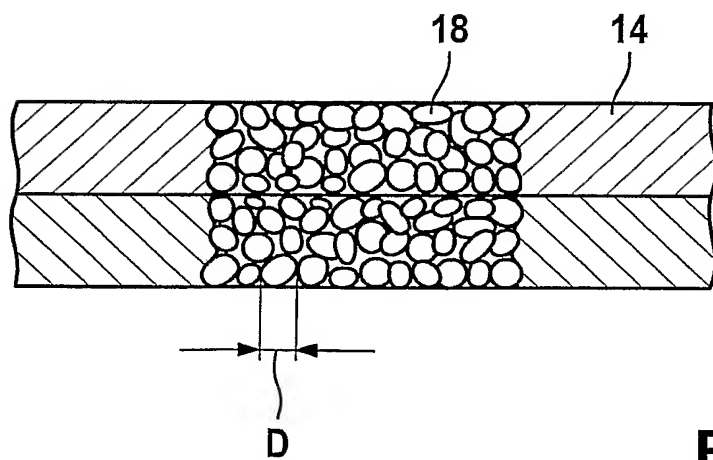


Fig. 2

2 / 4

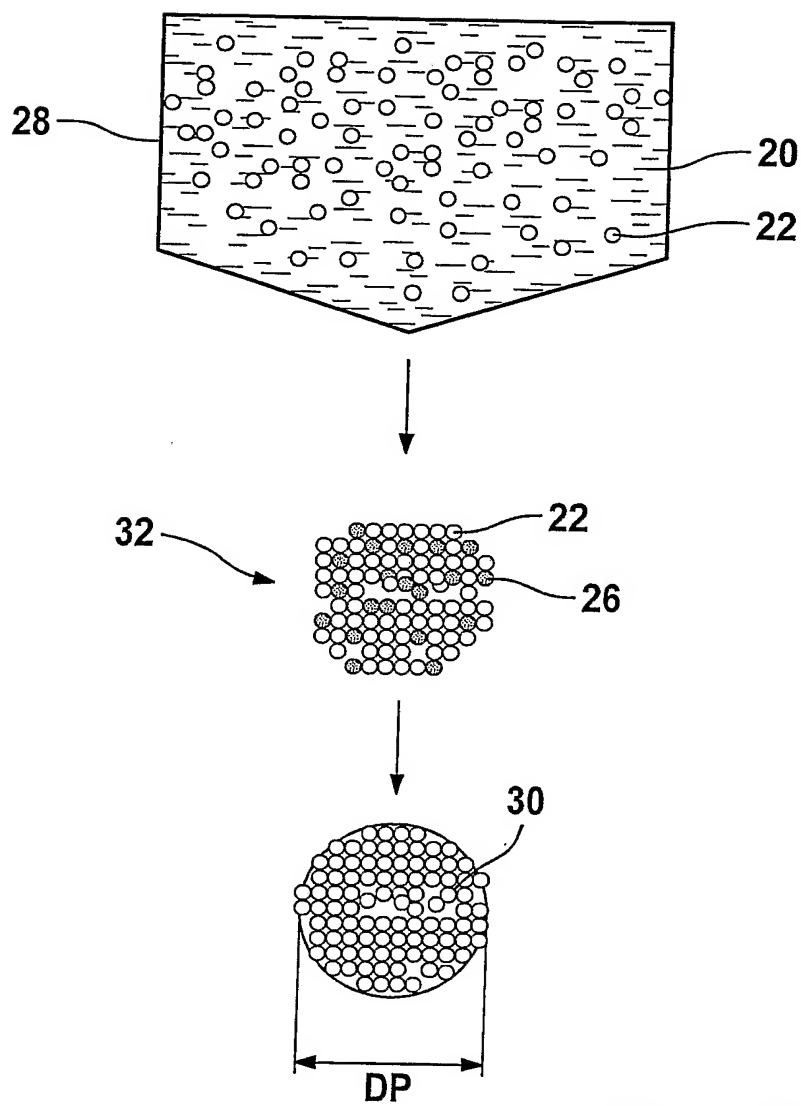


Fig. 3

3 / 4

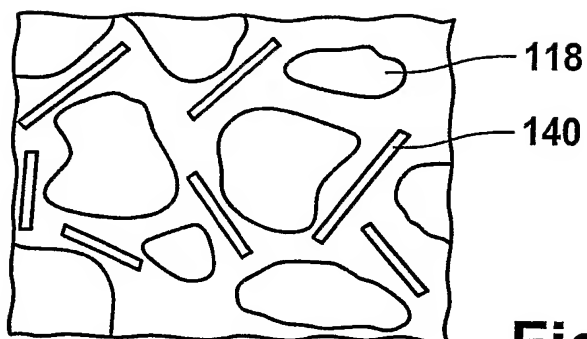


Fig. 4

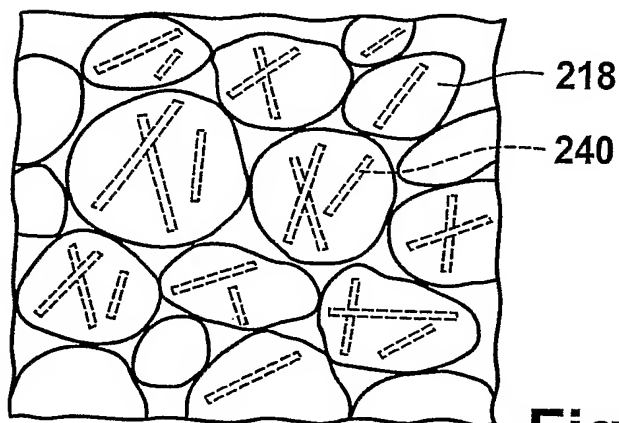


Fig. 5

Fig. 8

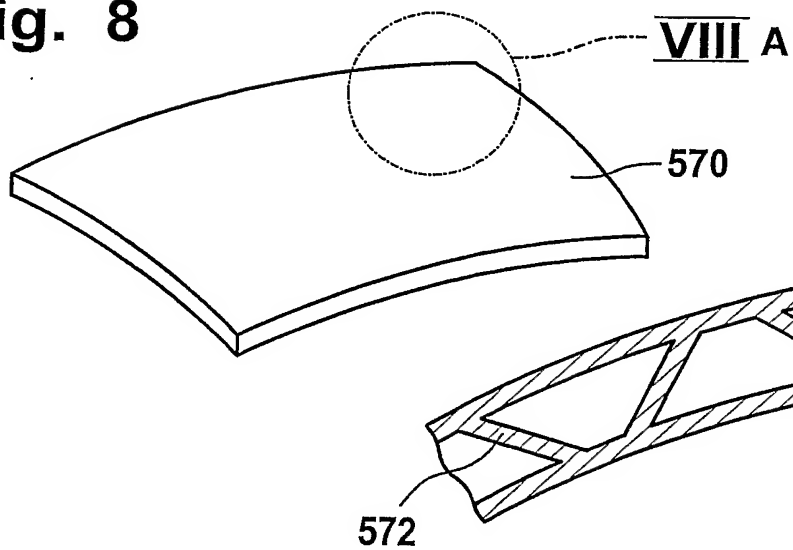


Fig. 8A

4 / 4

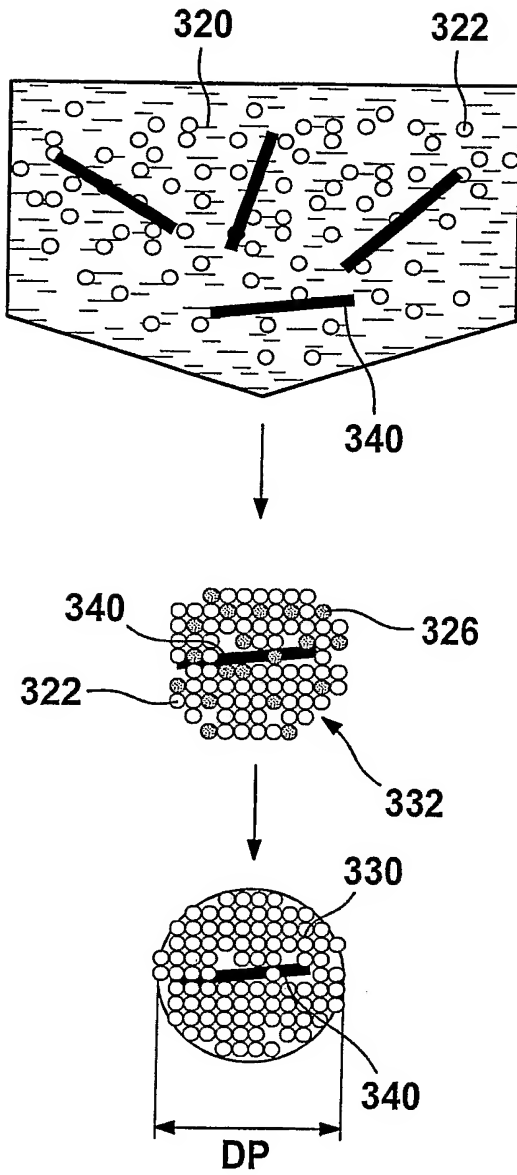


Fig. 6

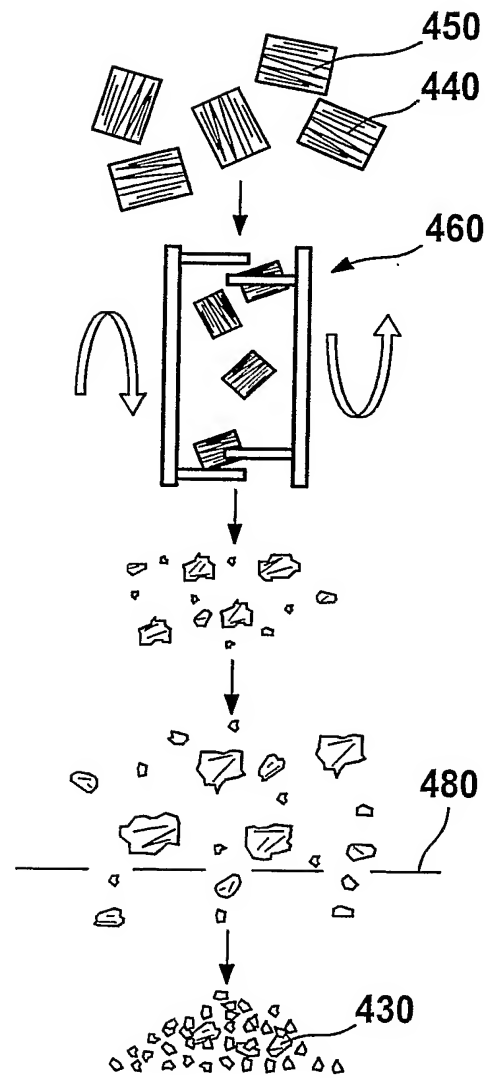


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/002991

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08J3/12 C08G65/40 C08G67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94/15999 A (BASF AG ; AHLERS JUERGEN (DE); BUCHERT HERMANN (DE); SCHOENHERR MICHAEL) 21 July 1994 (1994-07-21) page 2, line 21 - page 2, line 38; claims 1,2,4,6; sequence I15	1,9,12, 14,16,18
X	US 5 357 040 A (TEXIER ANN ET AL) 18 October 1994 (1994-10-18) column 7, line 51 - column 7, line 59; claim 1	1,9,12, 14,16,18
X	EP 0 377 170 A (HOECHST AG) 11 July 1990 (1990-07-11) abstract	1,9,12
A	EP 1 170 318 A (GHARDA CHEMICALS LTD) 9 January 2002 (2002-01-09) the whole document	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2005

Date of mailing of the international search report

14/06/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puttins, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002991

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 9415999	A	21-07-1994	DE	4301543	A1	14-07-1994
			AT	168393	T	15-08-1998
			AU	5859394	A	15-08-1994
			BR	9405783	A	19-12-1995
			CA	2152279	A1	21-07-1994
			CN	1116428	A	07-02-1996
			DE	59406455	D1	20-08-1998
			DK	678109	T3	02-11-1998
			WO	9415999	A1	21-07-1994
			EP	0678109	A1	25-10-1995
			ES	2118378	T3	16-09-1998
			GR	3027603	T3	30-11-1998
			JP	3369181	B2	20-01-2003
			JP	8505180	T	04-06-1996
			US	5910558	A	08-06-1999

US 5357040	A	18-10-1994	NONE			

EP 0377170	A	11-07-1990	DE	3844457	A1	12-07-1990
			AT	120105	T	15-04-1995
			CA	2006904	A1	30-06-1990
			DE	58909134	D1	27-04-1995
			EP	0377170	A2	11-07-1990
			JP	2238027	A	20-09-1990
			US	5247052	A	21-09-1993

EP 1170318	A	09-01-2002	GB	2364319	A	23-01-2002
			AT	271575	T	15-08-2004
			DE	60104369	D1	26-08-2004
			EP	1170318	A1	09-01-2002
			EP	1473314	A1	03-11-2004
			ES	2225426	T3	16-03-2005
			US	2003176635	A1	18-09-2003
			US	2002040124	A1	04-04-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J3/12 C08G65/40 C08G67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94/15999 A (BASF AG ; AHLERS JUERGEN (DE); BUCHERT HERMANN (DE); SCHOENHERR MICHAEL) 21. Juli 1994 (1994-07-21) Seite 2, Zeile 21 - Seite 2, Zeile 38; Ansprüche 1,2,4,6; Sequenz I15	1,9,12, 14,16,18
X	US 5 357 040 A (TEXIER ANN ET AL) 18. Oktober 1994 (1994-10-18) Spalte 7, Zeile 51 - Spalte 7, Zeile 59; Anspruch 1	1,9,12, 14,16,18
X	EP 0 377 170 A (HOECHST AG) 11. Juli 1990 (1990-07-11) Zusammenfassung	1,9,12
A	EP 1 170 318 A (GHARDA CHEMICALS LTD) 9. Januar 2002 (2002-01-09) das ganze Dokument	1-30

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puttins, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/002991

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 9415999	A	21-07-1994	DE	4301543	A1	14-07-1994
			AT	168393	T	15-08-1998
			AU	5859394	A	15-08-1994
			BR	9405783	A	19-12-1995
			CA	2152279	A1	21-07-1994
			CN	1116428	A	07-02-1996
			DE	59406455	D1	20-08-1998
			DK	678109	T3	02-11-1998
			WO	9415999	A1	21-07-1994
			EP	0678109	A1	25-10-1995
			ES	2118378	T3	16-09-1998
			GR	3027603	T3	30-11-1998
			JP	3369181	B2	20-01-2003
			JP	8505180	T	04-06-1996
			US	5910558	A	08-06-1999
<hr/>						
US 5357040	A	18-10-1994	KEINE			
<hr/>						
EP 0377170	A	11-07-1990	DE	3844457	A1	12-07-1990
			AT	120105	T	15-04-1995
			CA	2006904	A1	30-06-1990
			DE	58909134	D1	27-04-1995
			EP	0377170	A2	11-07-1990
			JP	2238027	A	20-09-1990
<hr/>						
EP 1170318	A	09-01-2002	GB	2364319	A	23-01-2002
			AT	271575	T	15-08-2004
			DE	60104369	D1	26-08-2004
			EP	1170318	A1	09-01-2002
			EP	1473314	A1	03-11-2004
			ES	2225426	T3	16-03-2005
			US	2003176635	A1	18-09-2003
			US	2002040124	A1	04-04-2002